

CONTINUOUS PRODUCTION OF HIGHLY MELT VISCOELASTIC POLYPROPYLENE COPOLYMER

Patent Number: JP62151412
Publication date: 1987-07-06
Inventor(s): CHIBA HIROMASA
Applicant(s): CHISSO CORP
Requested Patent: ☐ JP62151412
Application Number: JP19850294198 19851226
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F210/16; C08F2/02; C08F2/14
EC Classification:
Equivalents: JP1726110C, JP4009804B

Abstract

PURPOSE: To continuously obtain the titled copolymer having a wide molecular weight distribution and good moldability, by copolymerizing propylene with ethylene, etc., in plural polymerizers connected in series in many stages using a Ziegler-Natta type catalyst and hydrogen as a molecular weight modifier.

CONSTITUTION: Propylene is copolymerized with ethylene and/or a 4-8C straight-chain or branched alpha-olefin using a Ziegler-Natta type catalyst by a slurry or bulk polymerization method. In the process, three or more polymerizers connected in series are used and the total amount of the catalyst to be used and the total amount of hydrogen which is a molecular weight modifier are fed to the first polymerizer to form a polypropylene copolymer. The reaction mixture is successively moved to the second polymerizer 2 and the third polymerizer 3 to continuously carry copolymerization. The resultant reaction slurry is then fed from the final polymerizer to a degassing tank 4 to carry out degassing and afford the aimed copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-151412

⑤ Int. Cl.⁴C 08 F 210/16
2/02
2/14

識別記号

M J N
M A N
M A W

庁内整理番号

8319-4J
7102-4J
7102-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)7月6日

審査請求 有 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 高熔融粘弾性ポリプロピレン共重合体の連続製造法

⑮ 特 願 昭60-294198

⑯ 出 願 昭60(1985)12月26日

⑰ 発 明 者 千 葉 寛 正 市原市門前2丁目182番地

⑱ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪市北区中之島3丁目6番32号

⑲ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高熔融粘弾性ポリプロピレン共重合体の
連続製造法

2. 特許請求の範囲

(1) チーグラナーナッタ型触媒を用いてスラリー重合法若しくはバルク重合法でプロピレンとエチレン及び又は炭素数4～8の直鎖又は分岐α-オレフィンを共重合させてポリプロピレン共重合体を連続的に製造する方法において、

① 直列に連結された3台以上の重合器を用い、

② 使用する触媒の全量を第1重合器に供給し、該触媒は、反応混合物と共に第2以降の重合器に順次連続的に移動させ、

③ 分子量調節剤として水素を使用し、使用する該水素の全量を第1重合器に供給し、該水素は反応混合物と共に第2以降の重合器に順次連続的に移動させ、

④ 該触媒上に各重合器において重合生成したポリプロピレン共重合体を順次形成せしめた後、最

後の重合器より、反応スラリーを連続的に排出させ

ることを特徴とする高熔融粘弾性ポリプロピレン共重合体の連続製造法。

(2) 第*i*番目の重合器内における単位時間当りの重合量 Q_i が下記式(1)の範囲内にある如く調整することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

$$0.70 \times \frac{Q_T}{n} \leq Q_i \leq 1.30 \frac{Q_T}{n} \quad \dots (1)$$

但し、

$$\sum_{i=1}^n Q_i = Q_T = 1 \quad \text{註. } Q_T: \text{単位時間当り全重合量} = 1.0 \text{ とする}$$

i : *i* 番目の重合器
n : 重合器の数

(3) *i* 番目および *i*+1 番目の重合器で生成する重合体の MFR 値である MFR_{*i*} および MFR_{*i*+1} が相互に下記(2)の関係にある如く調節される特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

$$\log \frac{MFR_i}{MFR_{i+1}} \geq 1.0 \quad \dots (2)$$

(4)直列に連結された重合器の中 i 番目の重合器の重合圧力が $i-1$ 番目の重合器の重合圧力より 2 kg/cm^2 以上低くならないように調整される特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(5)直列に連結された重合器の中 i 番目の重合器の重合温度が $i-1$ 番目の重合器の重合温度より 10°C 以上高くないように調節される特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(6)エチレン及び又は炭素数4ないし8の直鎖又は分岐 α -オレフィンの供給によって得られるポリプロピレン共重合体のエチレン含量は下式(3)の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

$$C_2\%(i) \leq C_2\%(i+1) \leq C_2\%(i+2) \quad \dots (3)$$

$C_2\%(i)$: 第 i 番目の重合器で得られるポリプロピレン共重合体のエチレン及び又は炭素数4ないし8の直鎖又は分岐 α -オレフィン含量

汎用のポリプロピレンには、また、吹込成形用の用途分野について次の問題点があった。すなわち、①成形時のバリソンの垂れ下りが大きいため成形品の肉厚が不均一となり、そのため吹込成形法は小形の成形品の製造にしか適用できない。②上述①の垂れ下りを防ぐために、高分子量のポリプロピレンを使用すると流動性不良、成形時の負荷およびエネルギー損失が大きい、機械的トラブルを惹きおこす危険性がある、成形品の肌荒れが激しく商品価値が失われる等である。

汎用のポリプロピレンを使用した場合の上述のシート成形性および吹込成形性を改善するために、次の a ~ c のような技術が提案されている。

すなわち、a、特公昭47-80614および特開昭50-8848では、ポリプロピレンに低密度ポリエチレンを混合する。しかし、このような混合物を使用した成形品は、肌荒れを生じ易く、これを防止するには、該混合物の溶融時に強力な混練が必要となり、混練機の選別と動力消費の面で制約されるのみならず、成形品の剛性が低下するという問題

3. 発明の詳細な説明

(技術の分野)

本発明は高溶融粘弾性ポリプロピレン共重合体の連続製造法に関する。更に詳しくは、本発明はプロピレンとエチレン及び又は炭素数4~8の直鎖又は分岐 α -オレフィンを直列に結合された3台以上の重合器を用いて多段階に重合し、広い分子量分布を有し後加工用シート及び吹込成形に適するポリプロピレン共重合体を製造する上記方法に関する。

(従来の技術)

汎用のポリプロピレンは、後加工用シートの用途分野について次の問題点があった。すなわち、該ポリプロピレンを使用して加工されたシートは、後加工(若しくは2次加工)のための加熱成形時に次の諸難点すなわち、該シートの垂れ下りが早い、加工条件の巾が狭い、成形効率が劣る、巾広シートでは該垂れ下りが大きい、後加工品の厚みが不均一になり易いおよび積リシワができ易いがあった。

がある。

次に、b、特開昭57-185336、同-187337、特開昭58-7439等は、分子量の異なるポリプロピレンを造粒機等を用いて混合混練する方法を提案している。しかし、このようにして得られた混合物を用いた場合には、前述の低密度ポリエチレンを混合した場合以上に成形品の肌荒れが生じ易く、混練方法および混合物相互間の分子量較差の選定条件が制約される。

さらに、c、上述のa、bのような混合法による問題点を解決するためにプロピレンの多段重合法により、ポリプロピレンの分子量分布を拡大する方法についても種々提案されている。例えば、特開昭57-185304、同-19006、特開昭58-7406、同-7409、特開昭58-172507等の実施例においては、バッチ重合法において上述の多段重合操作をすることによりポリプロピレンに分子量差を付与しているが、該バッチ重合法は、本質的に原料の仕込み、製品の抽出等、重合反応を行わない空き時間が生じることから、重合器の容量当りの生

産性が低いという問題を有している。

もっとも、上記cのグループの発明では、連続法についても言及している。連続法によって分子重量差を内包するポリプロピレンを製造するには、その製造の順序により、二つに区分される。第一に、高分子量-低分子量の組合せ順序で製造する場合、後段の重合器では単に水素を追加するだけで遂行可能であり、操作面では円滑であるが、後述の問題点がある。第二に、低分子量-高分子量の組合せ順序で製造する場合は、前段の低分子量ポリプロピレンの製造後に反応混合物に対して、落圧脱気等の操作により過剰の水素を除く必要を生じ、第一の場合より、操作の円滑性の点で劣る旨述べられている。

本発明者は、上記cのグループの発明中、第一に述べた高分子量-低分子量の組合せ順序で製造する方法につき検討の結果、次の①および②の問題点が存在することを見出した。すなわち、①得られたポリプロピレンにつき高分子量部分のメルトフローレート（以下MFRと記す）が低い場合

ロピレンを融点より低い温度で延伸配向させる2軸延伸吹込成形法も実施されている。

ところで、エチレン若しくは α -オレフィンとプロピレンとの共重合においては、エチレン若しくは α -オレフィンの使用比率を増加させた場合、生産性及び経済性の点で問題があった。また、上述の2軸延伸吹込成形においては、延伸前の加熱段階でバリソンが変形し易く、加工に適正な温度巾が狭いという問題があった。

〔発明の目的〕

本発明者等は、上述の技術問題を解決すべく種々研究の結果、重合器3台以上を直列に連結し、触媒および水素を第一槽のみに供給してプロピレンとエチレン及び又は α -オレフィンの共重合を実施すると第一槽の重合反応混合物が順次後段の重合器に移送されるに伴って、順次後段の重合器内の反応器程、触媒濃度および水素濃度が低下してゆくため、より高分子量の重合体を生成せしめることができ、最終製品のポリプロピレン共重合体として広い分子量分布のものが得られることを

は、高分子量部分のMFRの測定が困難となり、運転条件の調節による該MFRの調節が困難となる（註、このようなポリプロピレンについて粘度（ η ）の測定は勿論可能であるが、（ η ）の測定には時間を要し、運転管理の手段としては適当でない）。更に、②高分子量-低分子量の順により製造されたポリプロピレンは、その造粒前の粉末のMFR値と造粒後のペレットではそのMFR値の差異が異常に大きく（註、粉末の方のMFR値が低い）、該ポリプロピレンにつき分子量較差の調節ならびに製品としてのMFR（造粒品）の調節上、問題があることが判明した。

一方、吹込成形の用途においては、透明性が特に要求される場合があり、この目的のため、一般にはエチレンやエチレン、プロピレン以外の α -オレフィン（以下 α -オレフィンという）をプロピレンと共重合させる方法、造粒剤等の添加剤を用いる方法若しくは、前二者を組合わせる等の諸改善方法が実施されている。

また、加工方法による改善方法として、ポリプロピレンを知って本発明を完成した。

以上の記述から明らかなように本発明の目的は、広い分子量分布を有することにより成形性の良好な高熔融粘弾性ポリプロピレン共重合体の連続製造法において、特に運転性にすぐれおよび品質管理の容易な改良製造法を提供することである。他の目的は、上記方法によって製造された成形性のすぐれた高熔融粘弾性ポリプロピレンを提供することである。

〔発明の構成・効果〕

本発明は、下記(1)の主要構成と(2)ないし(6)の実施態様の構成を有する。

(1)チーグラ-ナッタ型触媒を用いてスラリー重合法若しくはバルク重合法でプロピレンとエチレン及び又は炭素数4~8の直鎖又は分岐 α -オレフィンを共重合させてポリプロピレン共重合体を連続的に製造する方法において、

- ①直列に連結された3台以上の重合器を用い、
- ②使用する触媒の全量を第1重合器に供給し、該触媒は、反応混合物と共に第2以降の重合器に順次連続的に移動させ、
- ③分子量調節剤として水素を使用し、使用する該水素の全量を第1重合器に供給し、該水素は反応混合物と共に第2以降の重合器に順次連続的に移動させ、
- ④該触媒上に各重合器において重合生成したポリプロピレン共重合体を順次形成せしめた後、最後の重合器より、反応スラリーを連続的に排出させ

2 kg/cm²G以上低くならないように調整される特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(5)直列に連結された重合器の中i番目の重合器の重合温度がi-1番目の重合器の重合温度より10℃以上高くないように調整される特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(6)エチレン及び又は炭素数4ないし8の直鎖又は分岐 α -オレフィンの供給によって得られるポリプロピレン共重合体のエチレン含量は下式(3)の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の製造法。

$$C\% (i) \leq C\% (i+1) \leq C\% (i+2) \quad \dots (3)$$

C% (i): 第i番目の重合器で得られるポリプロピレン共重合体のエチレン及び又は炭素数4ないし8の直鎖又は分岐 α -オレフィン含量

本発明の構成と効果につき以下に詳述する。

本発明に使用する触媒は、遷移金属化合物と周期律表の第I~IV族金属の有機化合物若しくはハイドライド等との組合せに係る所謂チーグラ-ナッタ型触媒であれば、特に制限されない。しか

ることを特徴とする高溶融粘弾性ポリプロピレン共重合体の連続製造法。

(2)第i番目の重合器内における単位時間当りの重合量Qiが下記式(1)の範囲内にある如く調整することを特徴とする前記図第(1)項に記載の製造法。

$$0.70 \times \frac{Q_T}{n} \leq Q_i \leq 1.30 \frac{Q_T}{n} \quad \dots (1)$$

但し、

$$\sum_{i=1}^n Q_i = Q_T = 1 \quad \text{註. } Q_T: \text{単位時間当り全重合量} = 1.0 \text{とする}$$

i: i番目の重合器
n: 重合器の数

(3)i番目およびi+1番目の重合器で生成する重合体のMFR値であるMFR_iおよびMFR_{i+1}が相互に下式(2)の関係にある如く調節される前記第(1)項に記載の方法。

$$\log \frac{MFR_i}{MFR_{i+1}} \geq 1.0 \quad \dots (2)$$

(4)直列に連結された重合器の中i番目の重合器の重合圧力がi-1番目の重合器の重合圧力より

しながら、好ましくは、チタン化合物と有機アルミニウム化合物を基本的に組合せた触媒が使用し易い。該チタン化合物としては、四塩化チタンを水素又は金属アルミニウム等で還元して得られた三塩化チタン又は三塩化チタン組成物を更にボールミル、振動ミル等で粉碎して活性化したもの、あるいは、更に上記被活性化物を電子供与性化合物で処理したもの、または四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、更に各種の処理(例えば、TiCl₄中の加熱により、結晶転移させた三塩化チタン組成物、電子供与性化合物及び/又は電子受容性化合物で処理し高活性化された三塩化チタン組成物等とする)をすることにより得られた三塩化チタン組成物、塩化マグネシウム等の担体に四塩化チタンを担持させることにより得られたいわゆる担持型触媒等、一般にプロピレンの立体的規則性重合に用いられている触媒が使用できる。

本発明に好ましく用いられる前述の有機アルミニウム化合物としては、AlR_nR'_{3-n}X_{3-(n+a)}で表

わされる化合物が特に好ましい。該式中Xはフッ素、塩素、臭素及びヨウ素のハロゲンを表わし、 n, n' は $0 < n + n' \leq 3$ の任意の正の数を表わす。その具体例としては、トリアルキルアルミニウム類、ジアルキルアルミニウム類を挙げることができ、これらの2種類以上を混合して使用することもできる。

上述の触媒には、更に所謂第3成分として知られている電子供与体を組合せて使用することもできる。

重合形式としては、原料プロピレン、触媒のほか、不活性溶媒例えばプロパン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン若しくはトルエン等の炭化水素溶媒を用いるスラリー重合又はプロピレン自身を溶媒（分散媒）としたバルク重合が使用できる。

本発明の方法に使用する重合器としては、好ましくは槽型のもの3台以上を直列に連結し、反応混合物の移送方法としては、前段の重合器内の液相（スラリー）部分の一部を連続的に次段の重合

供給物が気泡として第二槽への抽出し（移送）スラリーに巻込まれないように注意する必要がある。何となれば、本発明の方法では、一般に第二槽以降に供給される水素は、反応混合物（スラリー）に溶解した状態においてのみそれぞれの直前の槽から供給されるからである。従って、気泡として巻込まれた水素が次槽に送られると、その槽で製造されるポリプロピレン共重合体と該次槽で製造されるポリプロピレン共重合体との分子量差が、予定したものより小さくなり、最終製品であるポリプロピレン共重合体の分子量分布が十分に広くなり得ないので好ましくない。

また、本発明の方法では、重合器は直列に連結された3台以上のものを使用する。触媒と水素を第一槽のみに供給する本発明の方法では、重合器が2台では、製品ポリプロピレンの重合度分布をその用途目的に応ずる程度に十分に広げることができない。前述の触媒と水素の供給方法と異なり、原料のプロピレンまたは溶媒は、それぞれ所要量を各段階の重合器に供給することができる。

器に移送する。該3台以上の重合器は必ず直列に連結されていなければならない。

本発明の方法では、触媒はその全量を第一槽にのみ供給する。該触媒（固体）は、前述の反応混合物と共に、順次第二槽以降の重合器を経由し、同一の触媒の固体上に各重合器においてポリプロピレン共重合体を順次形成させ、かかる触媒固体を包含する反応混合物は、最終槽の重合器から連続的に抽出される。若しも第二槽以降のいずれかの重合器に触媒を追加して重合を行うと該追加触媒粒子上には、第一槽経由のものとはMFRの大幅に異なる重合体が形成され、製品取得後の造粒によっても均一に混合されず、フィッシュアイ（FE）等、加工製品の外觀不良を引き起こすので好ましくない。

本発明の方法においては、分子量調節剤として使用する水素も上述の触媒と同様にその全量を第一槽にのみ供給する。重合器内における水素の供給位置は、液相部分でも気相部分でもよい。しかしながら、液相部分に水素を供給する場合は、該

各段階の重合器におけるプロピレン共重合体の重合量は、最終製品の品質維持の必要から、下式(1)で示される範囲内とすることが望ましい。

$$0.70 \times \frac{Q_T}{n} \leq Q_i \leq 1.30 \times \frac{Q_T}{n} \quad \dots (1)$$

但し、

$$\sum_{i=1}^n Q_i = Q_T = 1 \quad (\text{註、全重合量 } Q_T = 1 \text{ とする})$$

i : i 番目の重合器
 Q_i : i 番目の重合器
 n : 重合器の数

上記式(1)が示すように、各重合器の具体的重合量は、各重合器で均等に重合させた場合を基準としてその $\pm 30\%$ の変動巾の範囲内に調節する必要がある。該 Q_i 値が上記式(1)の範囲外にある場合は、最終製品の分子量分布の広さが不十分となり、目的とする品質の高溶融粘弾性ポリプロピレン共重合体を得ることが困難になる。

本発明の方法の重合温度は、限定されないが、通常 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 80^\circ\text{C}$ が実施し易い。各重合器の温度は、同一でも異っていてもよ

い。しかしながら、該重合温度に関しては、直列に連結されている前後の重合器において後の重合器の該温度は、その直前の重合器の重合温度より10℃以上高くないようにする必要がある。若しも該後段の重合器の重合温度が前段のそれより10℃以上高い場合には、該後段で製造されるポリプロピレンの分子量が低下しすぎて、最終製品の分子量分布を十分に広くすることができない。反対に、直前直後の重合器の重合温度の差は、同温度又は後段の方が前段より低い温度とすることに関しては制限はない。何故なら、本発明の方法は、後段の重合器ほどより高い重合度のポリプロピレンを製造する方法だからである。

従って、本発明に係るポリプロピレンの分子量分布をより広くするためには第一重合器の温度を最も高くし、第二重合器以降の温度を順次低下させる方が容易である。

本発明の方法の重合圧力は、限定されないが、通常常圧～50kg/cm²Gが使用される。直列に連結された本発明の方法に係る各重合器の重合圧力は

る。其他、直列に連結された重合器間のスラリーの移送は、常用のポンプ輸送、差圧輸送其他の方法を採用でき特別な制限はない。

以上のようにして得られる本発明に係るポリプロピレン共重合体のMFRは、通常0.01～100であるが、特にシート成形用、吸込成形用としては、該MFR値が、0.05～10、好ましくは0.10～5.0のものが用いられる。因に、直列に連結された各重合器で製造されるポリプロピレン共重合体間の分子量差は、MFR値として表現された場合、下記式(2)の範囲内にあることが好ましい。

$$\log \frac{MFR_i}{MFR_{i+1}} \geq 1.0 \quad \dots (2)$$

ただし、

MFR_i : i番目の重合器で生成する重合体のMFR

MFR_{i+1} : i+1番目の

上式(2)の左辺の数値が、1.0に満たない場合は、本発明の目的とする高溶解粘性が不十分となり易く好ましくない。また該数値の上限については限定されないが、本発明の方法の具体的実施

相互に同一であっても異っていてもよい。しかしながら、該直列に連結された前後の重合器において後の重合器の重合圧力が、その直前の重合器の重合圧力より好ましくは2kg/cm²以上低くないようにする必要がある。2kg/cm²以上低くなった場合は、その重合器で製造されるポリプロピレン共重合体の分子量が所期のものより低下し、最終製品の分子量分布を十分に広くすることが困難となる。

以上の説明から明らかなように、本発明の方法においては、直列に連結された各重合器の圧力を第一槽から順次高くする方が、最終製品の分子量分布をより広く調節することが容易になる。

本発明の方法において、直列に連結された各重合器内の反応混合物の平均滞留時間は、限定されないが、通常30分～10時間で実施される。また、上述の各種の重合条件すなわち、圧力、温度、滞留時間等は、目的とするポリプロピレン共重合体の品質及び使用触媒その他により選択して実施することにより、容易に本発明の目的を達成でき

態様においては3.0以上とすることは困難である。

プロピレンと共重合させる単量体としては、エチレン及び又はα-オレフィンを使用する。エチレンは、プロピレンに対し、1.0～10重量%、好ましくは2.0～7.0供給する。すなわち、0.5～7.0重量%、好ましくは1.5～5.0重量%を目的共重合体中に共重合させる。

エチレン以外に α -オレフィンを使用することも可能であり、エチレンと α -オレフィンを組合せて使用する方法や混合 α -オレフィンを使用する方法、更に単一 α -オレフィンのみをプロピレンと組合せて使用する方法も可能である。 α -オ

レフィンとしては炭素数4~8の直鎖又は分岐 α -オレフィンで、具体的には例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチルペンテン-1等があげられる。

エチレン及び α -オレフィンの供給様態としては各重合器で得られる共重合体の融点について下式(3)の範囲が好ましい。

$$C\% (i) \leq C\% (i+1) \leq C\% (i+2) \dots (3)$$

$C\% (i)$, $C\% (i+1)$, $C\% (i+2)$;

$i, i+1$, および $i+2$ 番目で生成される

共重合体中のエチレン含量

即ち第1槽では最もプロピレン単独重合体に近い共重合体を作り2槽以降順次エチレン供給量が高くし、エチレン含量の高い共重合体を得る方法である。

このような重合法を行う理由は次の①~③による。即ち、①エチレン濃度の分布を広くすることにより2軸延伸時の加工適正温度帯を広くすることができる。②第1槽(重合初期)でプロピレン単独重合体に近い重合体を得ることにより、重合

体粒子の形状を良好に保持でき、プラントの運転性が向上される。③分子量が高い程、重合溶媒可溶性重合体の調生量が少なくなるので、分子量が高くなる後段においてエチレン含量の高い(可溶性重合体の生成量が多い)共重合体を作る方が有利である等である。

本発明の方法の主要な効果を要約すると下記の如くである。

第一に、本発明の方法に係るポリプロピレン共重合体は、分子量分布が広いので、押出成形時の流動性が良好となり、押出機による押出量の増加、消費動力の節約等の効果がある。更に、射出成形時の流動性が優れている等の特徴を有するため、各種の成型分野の用途に品質面及び加工能率の面で優れた効果を発揮することができる。

第二に、本発明の方法は、多段階重合法として、重合プロセスの管理又は重合条件の調節が極めて簡単である。

すなわち、3台以上直列に連結された重合槽の第一槽のみに触媒と水素を供給するので、第二槽

以降へは、必要なプロピレンとエチレン、 α -オレフィンおよび溶剤を追加すればよい。各槽の重合条件は、最も簡易には、同一圧力、同一温度としてもよく、相隣二槽間では圧力及び温度が逆転(註、後段の方が数値的に高いこと)してもその程度が許容限度範囲(2 kg/cm²G 以下、10℃以内)であれば、本発明の目的達成可能である。

以下更に具体的に実施例をもって説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

本発明の実施例に係る物性値の測定は、下記の方法を用いた。

1)メルトフローレート(MFR) : ASTM D 1238

2)各重合器で生成した重合体のMFRの算出:

MFR₁ : 第1段のMFR(*1)

MFR₂ : 第2 "

MFR₃ : 第3 "

MFR₁₊₂ : 第1段と第2段で生成した全体のMFR(*1)

MFR₁₊₂₊₃ : 第1段と第2段と第3段で生成した全体のMFR(*1)

W₁ : 第1段の重合量割合 (*2)

W₂ : 第2 " (*2)

W₃ : 第3 " (*2)

W₁ + W₂ + W₃ = 1.0

*1: 各段でサンプリングし実測する。

*2: 各段でサンプリングし重合体中のチタン含量(蛍光X線分析)を測定し計算により重合割合を求めた。

である。

5)シート外観: 目視

6)2軸延伸性

JIS2号引張り試験片(厚さ2mm)を射出成形し、オートグラフIS-500®(島津製作所製)で熱風循環式恒温槽中で引張り試験を実施した。

(引張り速度50mm/min, チャック間距離10mm)。

○延伸温度巾(℃): 降伏点協力(A)と降伏点後の最少強力(B)がB/A=1となる温度(T₂)と、引張り試験片が無荷重で変形する温度の差(ΔT)を求めた。ΔTの大きい程2軸延伸性が良好である。

7)透明性:

6)でB/A=1の温度で延伸後、その試験片を目視により判定した。

○: 透明, △: 白濁感のある透明, ×: 半透明

8)可溶性重合体(vt%)

重合終了後、重合溶媒溶解重合体(a)と重合溶媒不溶重合体(b)の比率を求める。

MFR₁, MFR₂の計算はつぎの関係式によって求めた。

$$\log MFR_{1+2} = \left(\frac{W_1}{W_1 + W_2} \right) \log MFR_1 + \left(\frac{W_2}{W_1 + W_2} \right) \log MFR_2$$

$$\log MFR_{1+2+3} = \left(\frac{W_1 + W_2}{W_1 + W_2 + W_3} \right) \log MFR_{1+2} + \left(\frac{W_3}{W_1 + W_2 + W_3} \right) \log MFR_3$$

3)エチレン含量(WT%):

赤外線吸収スペクトル法(重合器(2),(3)は差スペクトル法)

3')1-ブテン, 1-ヘキセン含量: 同上

4)シート成形品の物性測定法:

加熱挙動: チッソ法

シートの加熱真空成形性をモデル的に評価するため、シートを40cm×40cmの枠に固定し、200℃の恒温室に入れて次の物性を測定した。すなわち、イ)シートの垂下量(mm)、ロ)最大戻り量(註: {1/150×(150-最大回復時垂下量(mm)×100)})および、ハ)最大回復時から垂下再開始時までの保持時間(秒)

$$\text{可溶性重合体} = \frac{a}{a+b} \times 100$$

実施例 1

(1) 触媒の製造

n-ヘキサン 6 L、ジエチルアルミニウムモノクロリド (DEAC) 5.0 モル、ジイソアミルエーテル 12.0 モルを 25℃ で 5 分間で混合し、5 分間同温度で反応させて反応液 (I) (ジイソアミルエーテル/DEAC のモル比 2.4) を得た。窒素置換された反応器に四塩化チタン 40 モルを入れ 35℃ に加熱し、これに上記反応生成液 (I) の全量を 180 分間で滴下した後、同温度に 30 分間保ち、75℃ に昇温して更に 1 時間反応させ、室温まで冷却し上澄液を除き、n-ヘキサン 30 L を加えてデカンテーションで除く操作を 4 回繰り返して、固体生成物 (II) 1.9 kg を得た。

この (II) の全量を n-ヘキサン 30 L 中に懸濁させた状態で 20℃ でジイソアミルエーテル 1.6 kg と四塩化チタン 3.5 kg を室温にて約 5 分間で加え、65℃ で 1 時間反応させた。反応終了後、室温 (20℃) 迄冷却し、上澄液をデカンテーションによって除いた後、30 L の n-ヘキサンを加え 15 分間攪拌

合器 1 ~ 3 へのエチレン供給量は、それぞれ 25 g/H, 90 g/H, 180 g/H で実施した。

各重合器での反応量、MFR、及びエチレン含量の分析値は表の如くであった。各重合器の液レベルは 80% になるようにコントロールバルブにより抜出した。重合器 3 より抜出されたスラリーは脱ガス槽 4 により落圧された後、メタノールにより触媒失活処理、カセイソーダ水による中和、更に水洗分離、乾燥工程を経て、白色共重合体粉末を約 6 kg/H の量で取得された。

(4) 造粒

上記で得た白色共重合体粉末 15 kg に BHT® (2,6-di-t-Butyl-P-cresol) 15 g, Irganox 1010® (Tetralakis (Methylene(3,5-di-t-butyl-4-Hydroxybenzoate))) methane) 7.5 g, Calcium stearate 30 g を添加し 40 mm φ 造粒機を用いて造粒した。

(5) シートの成形

該造粒物を 50 mm φ 押出成形機により 225℃ で加工して巾 60 cm、厚さ 0.4 mm のシートを作製し、前記方法によりシートの加熱挙動を測定した。

し、分離して上澄液を除く操作を 5 回繰り返した後、減圧下で乾燥させ、固体生成物 (III) を得た。

(2) 触媒の調整

内容積 50 L のタンクに n-ヘキサン 40 L、ジエチルアルミニウムモノクロリド 850 g、上記固体生成物 360 g、メチルパラトルエート 3.8 g を仕込み、次に 30℃ に維持攪拌しながらプロピレンガスを 180 g/H で 2 時間供給し、予備処理を行った。

(3) 重合方法

図に示した重合装置により実施した。

重合器 1 へ毎時 n-ヘキサン 26 L/H、触媒スラリー 120 mm L/H を連続的に供給した。重合器 1 ~ 3 の温度は 60℃、圧力はそれぞれ 6 kg/cm² G, 8 kg/cm² G, 10 kg/cm² G になるように各重合器へプロピレンを供給し調整した。

重合器 1 ~ 3 (各 150 L) の気相部の水素濃度は重合器 1 のみ 8.1 モル% になるように供給したところ、重合器 2 及び 3 の気相部水素濃度はそれぞれ 1.2 モル%、及び 0.14 モル% であった。又重

(6) 引っ張り試験片の作製

該造粒物を射出成形機で樹脂温度 230℃、金型温度 50℃ で作製し、湿度 50%、室温 23℃ の室内で 72 時間状態調整した。尚、上記 (5) のシートも同様の状態調整した。

比較例 1

実施例 1 において、各重合器に水素を供給することにより各重合器の気相部水素濃度を同一になるように実施した。この場合、シートの加熱挙動の点で劣っていた。

比較例 2, 3

実施例 1 において、第 3 段目の重合を省略すると共に、重合圧力及び水素濃度を表の如く変化させて実施した。又エチレンの供給量も、第 1 段目は 50 g/H、第 2 段目は 180 g/H で実施した。この場合もシートの加熱挙動の点で実施例 1 に劣っていた。

実施例 2, 3, 4

実施例 1 において、重合圧力、重合温度及び第 1 段目の水素濃度を表の如く変化させて実施し

た。又エチレンの供給量は分析値を見ながら、第1段/第2段/第3段 = 0.6%/4.0%/6.5%のエチレン濃度を目標に修正した。結果は表に示した。

比較例 4

実施例1において、圧力を表の如く変化させて実施した。又各重合器の重合量比を本発明の範囲に調整するために、重合器の液レベルをそれぞれ重合器1~3を40%、60%、80%で実施した。又エチレンの供給量は、重合器1~3を15g/H / 60g/H / 80g/Hで実施した。圧力が本発明の範囲外では、重合器間のMFR較差を十分とることが困難となり、シートの加熱挙動の点で劣っていた。

比較例 5, 6

実施例1において、各重合器の重合比率を変化させるために、表の条件で実施した。比較例5, 6の重合器1~3のエチレン供給量はそれぞれ、26g/H / 115g/H / 115g/H及び10g/H / 100g/H / 200g/Hであった。重合比率が本発明の範囲外では、シートの加熱挙動の改善が不十分であ

実施例1において、各重合器に供給するエチレン量を重合器1~3でそれぞれ、115g/H / 115g/H / 115g/Hで実施した。実施例1と比較し、可溶性重合体量が多い点及び2軸延伸性の Δ が小さい点で好ましくない。

実施例 5, 6

実施例1において、重合器1~3へのエチレン供給量をそれぞれ、実施例5, 6で10g/H / 50g/H / 90g/H及び10g/H / 80g/H / 140g/Hで実施した。結果は表の如くであった。

比較例 10

実施例1において、重合器1~3へのエチレン供給量をそれぞれ、5g/H / 10g/H / 20g/Hで実施した。2軸延伸性の Δ 及び透明性の点で劣っていた。

比較例 11

実施例1において、各重合器に供給するエチレン量を重合器1~3でそれぞれ、70g/H / 170g/H / 250g/Hで実施した。供給エチレン量の増加により可溶性重合体の生成量が増加した。

る。尚、比較例6の加熱挙動が良い方向である理由はベレットMFRが低いためでありMFRを考慮に入れて比較する必要がある。

比較例 7

実施例1において、触媒スラリーの供給を3台の重合器それぞれに分配して供給した。分配比率は、重合器1~3でそれぞれ、80%、10%、10%とした。シート物性において、シート表面に激しい肌荒れ(FE)が発生した。

比較例 8

実施例1において、重合温度及び圧力の条件を表の如く変化させた。重合比率を調整するために、重合器の液レベルを、重合器1~3をそれぞれ、85% / 65% / 45%で実施した。又エチレン供給量はそれぞれ、12g/H / 52g/H / 95g/Hとした。重合器間の温度差を本発明の範囲外とした場合、重合器間のMFR較差をとるのが困難となり、シートの加熱挙動の点で著るしく劣る結果となった。

比較例 9

比較例 12

実施例1において、エチレンの供給量を重合器1~3でそれぞれ、220g/H / 110g/H / 15g/Hで実施した。エチレン供給量を第1段>第2段>第3段目重合器の順に変化させた場合は、可溶性重合体の生成量が著るしく増加し好ましくない。

実施例 7

実施例1において、各重合器に供給するエチレン量を重合器1~3でそれぞれ、0g/H / 50g/H / 140g/Hで実施した。又重合器1へ1-ブテンを500g/Hで供給した。重合器1~3でそれぞれサンプリングした共重合体中の1-ブテン含量は、2.6wt%、2.0wt%、1.5wt%であった。

実施例 8

実施例7において、1-ブテンに代えて、1-ヘキセンを重合器1へ500g/Hで供給した。重合器1~3でそれぞれサンプリングした共重合体中の1-ヘキセンの含量は、1.4wt%、1.0wt%、0.8wt%であった。

表 - 1

	実施例 1	比較例 ①	②	③	実施例 2	③	④
重合器 1							
温度 °C	60	60	60	60	60	65	60
圧力 kg/cm ² G	6	6	6	6	4	4	6
気相水素濃度 mol%	8.1	1.0	3.5	4.0	9.7	12.4	4.8
MFR ₁ g/10分	24.5	0.95	7.4	8.3	37	55	11.3
重合比率 wt%	35	34	52	47	24	28	39
エチレン含量 wt%	1.1	1.0	2.1	1.9	0.8	0.6	0.5
重合器 2							
温度 °C	60	60	60	60	60	55	60
圧力 kg/cm ² G	8	8	8	10	8	8	6
気相水素濃度 mol%	1.2	1.0	0.46	0.41	0.97	1.5	0.75
MFR ₁ g/10分	1.1	0.93	0.21	0.18	0.85	0.94	0.81
重合比率 wt%	32	34	48	53	35	37	33
エチレン含量 wt%	3.8	4.0	6.2	6.0	4.1	4.1	3.9
重合器 3							
温度 °C	60	60	—	—	60	45	60
圧力 kg/cm ² G	10	10	—	—	12	12	6
気相水素濃度 mol%	0.14	1.0	—	—	0.14	0.2	0.23
MFR ₁ g/10分	0.042	0.96	—	—	0.034	0.015	0.055
重合比率 wt%	33	32	—	—	41	35	28
エチレン含量 wt%	7.1	7.0	—	—	6.8	6.6	6.4
製品共重合体粉末							
MFR g/10分	1.1	0.95	1.3	1.1	0.56	0.69	1.1
エチレン含量 wt%	3.9	3.9	4.1	4.1	4.4	4.0	3.3
可溶性重合体 wt%	2.8	3.5	3.4	3.2	2.9	2.5	2.9
log MFR ₁ /MFR ₂	1.3	0.0	1.5	1.7	1.6	1.8	1.1
log MFR ₁ /MFR ₂	1.4	0.0	—	—	1.4	1.8	1.2

表 - 2

	比較例 ④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
重合器 1						
温度 °C	60	65	60	60	40	60
圧力 kg/cm ² G	8.5	6	4	6	4	6
気相水素濃度 mol%	4.4	4.4	13.5	8.0	6.3	8.0
MFR ₁ g/10分	7.6	14.1	57.6	23.9	4.9	20.2
重合比率 wt%	40	47	16	36	24	36
エチレン含量 wt%	0.9	0.8	0.6	1.0	1.4	4.1
重合器 2						
温度 °C	60	55	60	60	55	60
圧力 kg/cm ² G	6.0	5	8	8	8	8
気相水素濃度 mol%	1.0	0.8	2.2	1.0	1.2	1.1
MFR ₁ g/10分	0.98	0.45	2.8	0.94	0.85	1.1
重合比率 wt%	34	34	33	33	35	33
エチレン含量 wt%	4.2	4.5	4.0	4.0	3.9	3.8
重合器 3						
温度 °C	60	45	60	60	70	60
圧力 kg/cm ² G	3.5	4	12	10	12	10
気相水素濃度 mol%	0.33	0.23	0.22	0.12	0.25	0.16
MFR ₁ g/10分	0.17	0.025	0.051	0.037	0.27	0.045
重合比率 wt%	26	19	51	31	41	32
エチレン含量 wt%	6.8	7.4	5.3	7.3	5.8	3.8
製品共重合体粉末						
MFR g/10分	1.4	1.3	0.59	1.1	1.2	1.1
エチレン含量 wt%	3.6	3.3	4.1	3.9	4.1	3.9
可溶性重合体 wt%	3.1	2.5	2.9	3.1	3.9	4.2
log MFR ₁ /MFR ₂	0.88	1.5	1.3	1.4	0.76	1.3
log MFR ₁ /MFR ₂	0.76	1.3	1.7	1.4	0.50	1.4

表 - 3

	実施例 5	— 6	比較例 ①	— ②	— ③	実施例 7	— 8
重合器 1							
温度 °C	60	60	60	60	60	60	60
圧力 kg/cm ² G	6	6	6	6	6	6	6
気相水素濃度 mol%	8.0	8.0	7.8	8.4	8.0	8.2	8.2
MFR ₂ g/10分	26.7	27.1	26.6	25.3	19.3	24.7	27.2
重合比率 wt%	33	32	35	36	38	33	34
エチレン含量 wt%	0.4	0.2	0.2	2.5	6.9	—	—
重合器 2							
温度 °C	60	60	60	60	60	60	60
圧力 kg/cm ² G	8	8	8	8	8	8	8
気相水素濃度 mol%	0.95	1.0	0.87	1.2	0.94	1.0	0.96
MFR ₂ g/10分	0.97	0.92	0.91	1.0	0.97	0.95	0.94
重合比率 wt%	35	35	34	34	35	32	31
エチレン含量 wt%	2.1	3.3	0.5	6.4	4.1	2.1	1.9
重合器 3							
温度 °C	60	60	60	60	60	60	60
圧力 kg/cm ² G	10	8	10	10	10	10	10
気相水素濃度 mol%	0.20	0.18	0.21	0.21	0.25	0.19	0.20
MFR ₂ g/10分	0.051	0.043	0.062	0.035	0.052	0.049	0.044
重合比率 wt%	32	33	31	30	27	35	35
エチレン含量 wt%	3.6	5.4	0.8	9.6	0.8	4.9	5.2
製品共重合体粉末							
MFR g/10分	1.1	0.99	1.3	1.2	1.4	0.99	1.0
エチレン含量 wt%	2.0	3.0	0.5	6.0	4.3	2.4	2.4
可溶性重合体 wt%	1.5	1.8	1.1	6.8	8.1	2.3	2.6
log MFR ₁ /MFR ₂	1.4	1.5	1.5	1.4	1.3	1.4	1.5
log MFR ₁ /MFR ₂	1.3	1.5	1.2	1.5	1.3	1.3	1.3

表 - 4

	実施例 1	比較例 ①	— ②	— ③	実施例 2	— 3	— 4
ペレットの MFR g/10分	1.0	0.96	1.2	0.98	0.51	0.55	1.0
シートの厚み μ	408	397	399	405	403	407	401
加熱挙動							
垂下量 mm	28	39	38	34	26	27	30
最大戻り量 %	98	72	79	86	100	100	94
保持時間 秒	13	6	6	8	24	26	10
シート外観 目視	良	良	良	良	良	良	良
2 軸延伸性							
B/A = 1 の温度 °C	114	117	123	122	112	115	116
サンプル変形温度 °C	148	149	145	145	149	150	148
ΔT °C	34	32	22	23	37	35	32
透明性 (目視)	○	○	○	○	○	○	○

表 - 5

	比較例 ④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
ペレットのMFR g/10分	1.2	1.2	0.53	1.1	1.2	1.0
シートの厚み μ	394	410	407	398	395	402
加熱挙動						
垂下量 mm	40	38	34	29	40	29
最大戻り量 %	75	88	92	96	78	96
保持時間 秒	5	6	10	12	4	12
シート外観 目視	良	良	良	FE多発	良	良
2軸延伸性						
B/A=1の温度 $^{\circ}\text{C}$	114	115	113	117	120	125
サンプル変形温度 $^{\circ}\text{C}$	147	149	150	150	145	140
ΔT $^{\circ}\text{C}$	33	34	37	33	25	15
透明性 (目視)	○	○	○	FE多発	○	○

表 - 6

	実施例 5	⑥	比較例 ④	①	②	実施例 7	⑧
ペレットのMFR g/10分	1.1	0.85	1.2	1.1	1.2	0.92	0.94
シートの厚み μ	406	397	399	403	400	395	393
加熱挙動							
垂下量 mm	30	27	31	28	29	27	28
最大戻り量 %	95	100	94	98	94	99	98
保持時間 秒	10	18	8	11	10	14	14
シート外観 目視	良	良	良	良	良	良	良
2軸延伸性							
B/A=1の温度 $^{\circ}\text{C}$	131	124	148	106	115	119	118
サンプル変形温度 $^{\circ}\text{C}$	156	152	158	139	146	144	145
ΔT $^{\circ}\text{C}$	25	32	10	27	31	25	27
透明性 (目視)	○	○	△	○	○	○	○

4. 図面の簡単な説明

図は、本発明方法の実施に使用する重合装置のフローシートである。

図において、

- 1, 2, 3 ... 重合器
- 4 ... 脱ガス槽
- 5 ... ポンプ

である。

以 上

特 許 出 願 人 チ ャ ャ ン 株 式 会 社
代 理 人 弁 理 士 佐 々 井 彌 太 郎
同 上 野 中 克 彦

